

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319532

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl.

C08L101/16  
C08K 5/541  
C08L 1/00  
C08L 29/04  
C08L 67/00  
C08L 71/02  
C08L 77/04  
C08L 89/00

(21)Application number : 11-129227

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 10.05.1999

(72)Inventor : KIKUCHI YOSHIHIKO  
MIHARA CHIEKO

## (54) FLAME RETARDANT COMPOSITE RESIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition capable of giving remarkably little adverse effects to the natural environment when discarded and expressing flame retardancy and biodegradability by bringing the composition to obtain a compatibilized material of a biodegradable organic high polymer with a silicon oxide as main ingredients.

**SOLUTION:** This flame retardant composite resin composition is obtained by bringing the composition to contain a compatibilized material of (A) a biodegradable organic high molecular compound with (B) a silicon oxide as main ingredients. As the ingredient A, a polysaccharide (e.g. a cellulose derivative), an aliphatic polyester (e.g. a polylactic acid), a polyamino acid (e.g. a polyaspartic acid), a polyvinyl alcohol, a polyalkylene glycol (e.g. polyethylene glycol) or a copolymer containing thereof are cited. The ingredient B becomes a compatibilized material with the ingredient A by being mixed in a form of a silicon alkoxide (e.g. tetramethoxy silane) with the ingredient A in a medium and hydrolyzed by a sol-gel method to give the objective composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319532

(P2000-319532A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 101/16	Z A B	C 0 8 L 101/00	Z A B A 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/541		1/00	
C 0 8 L 1/00		29/04	B
29/04		67/00	
67/00		71/02	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-129227	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成11年5月10日 (1999. 5. 10)	(72) 発明者	菊池 良彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	三原 知恵子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	100077698 弁理士 吉田 勝広 (外1名)
		Fターム (参考)	4J002 AA001 AB001 AD001 BE021 CF031 CF181 CF191 CH021 DJ016 FD136 GA01

(54) 【発明の名称】 難燃性複合樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 廃棄時の自然環境への悪影響が極めて少ない、難燃性及び生分解性を示す樹脂材料を提供すること。

【解決手段】 生分解性を有する有機高分子化合物とケイ素酸化物との相溶体を主成分とすることを特徴とする難燃性複合樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 生分解性を有する有機高分子化合物とケイ素酸化物との相溶体を主成分とすることを特徴とする難燃性複合樹脂組成物。

【請求項2】 有機高分子化合物が、多糖類、脂肪族ポリエステル、ポリアミノ酸、ポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコールのいずれかそのもの、又は少なくともいずれか一つを含む共重合体である請求項1に記載の難燃性複合樹脂組成物。

【請求項3】 多糖類が、セルロース誘導体、デンプン誘導体、キトサン誘導体のいずれかそのもの、又は少なくともいずれか一つを含む共重合体である請求項2に記載の難燃性複合樹脂組成物。

【請求項4】 脂肪族ポリエステルが、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリエチレンスクシネート、ポリブチレンスクシネート、ポリブチレニアジベート、ポリリンゴ酸のいずれかそのもの、又は少なくとも一つを含む共重合体である請求項2に記載の難燃性複合樹脂組成物。

【請求項5】 脂肪族ポリエステルが、糖類化合物と脂肪族ジカルボン酸の交互共重合体である請求項2に記載の難燃性複合樹脂組成物。

【請求項6】 ポリアミノ酸が、ポリアスバラギン酸、グルテン誘導体、ゼラチン誘導体のいずれかそのもの、又は少なくともいずれか一つを含む共重合体である請求項2に記載の難燃性複合樹脂組成物。

【請求項7】 ポリアルキレングリコールが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールのいずれか、又は少なくとも一つを含む共重合体である請求項2に記載の難燃性複合樹脂組成物。

【請求項8】 生分解性を示す有機高分子化合物とケイ素アルコキシドとを反応させて両者を複合化することを特徴とする難燃性複合樹脂組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性であって、且つ自然環境に廃棄された場合に生分解することで環境に対する悪影響を軽減することができる難燃性複合樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、各種の合成樹脂材料が開発乃至提供されるようになり、種々の産業分野における使用量は年々増加している。結果として、合成樹脂廃棄物の量も増大し、その処理方法が大きな社会問題となっている。廃棄された樹脂をそのまま焼却することは、有害ガスが発生したり、大きな燃焼熱により焼却炉の損傷を招くことがあり、環境へ大きな負荷を与えることとなってしまっている。

【0003】従来知られている廃棄樹脂の環境への負荷

を低減した処理方法としては、例えば、熱分解や化学分解により廃棄樹脂を低分子量化したものを焼却したり、埋め立てる方法がある。しかし、焼却処理は二酸化炭素の排出を伴うために、地球の温暖化を招いたり、焼却される樹脂中にハロゲンや硫黄、窒素等が含まれている場合には、有害気体による大気汚染の原因になりかねない。樹脂を埋め立てる場合は、現在実用化されている殆どの樹脂は、長期間分解されずにそのままの状態で残存することとなる。この期間に埋め立てた樹脂に含まれる添加物等が流出して、土壤汚染の原因の一つとなっている。

【0004】このような問題に対し、近年、生分解性樹脂が開発され、実用化されつつある。生分解性樹脂は、微生物等により生化学的に二酸化炭素及び水等へ分解され、自然環境に廃棄された場合においても容易に分解して低分子量化し、環境に対して無害な化合物に変化することによって、環境に対する悪影響を軽減するものである。このような生分解性樹脂を構成する有機高分子化合物としては、セルロース、デンプン等の天然高分子を化学的に改変したものや、ポリ乳酸、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸等の脂肪族ポリエステルが知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のような従来の生分解性樹脂は、自然環境の安全性を確保するものである。しかし、樹脂を実際に使用する際の安全性の1つとして近年要求の高まっている難燃性については、これらの樹脂は十分なものではない。難燃性を向上させるための一般的な手段は、ハロゲン系やリン系等の難燃剤を樹脂に添加することであるが、これらの難燃剤は樹脂を廃棄した際における自然環境への悪影響が懸念され、環境に対して悪影響を与えないという生分解性樹脂開発本来の主旨に逆行する。従って本発明の目的は、廃棄時の自然環境への悪影響が極めて少ない、難燃性及び生分解性を示す樹脂材料を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、生分解性を有する有機高分子化合物（以下「生分解性有機高分子化合物」と略す）とケイ素酸化物との相溶体を主成分とすることを特徴とする難燃性複合樹脂組成物、及びその製造方法を提供する。

【0007】上記本発明は以下の知見に基づきなされた。即ち、近年、有機高分子化合物と無機酸化物とが相溶した複合材料は、高い成膜性（特開平6-322136号公報）やガスバリア性（特開平7-118543号公報）等の機能性で注目されており、一部の生分解性樹脂についても機械的強度を確保することができる（特開平7-145239号公報）ことが開示されている。特に、無機酸化物がケイ素酸化物である場合は、その化学

組成が砂の構成成分と同様であるために、上記複合材料が全て分解した後の残渣として自然環境に残留しても問題が少なく好都合である。

【0008】ここで、本発明者らは、ケイ素酸化物という不燃性物質が生分解性有機高分子化合物中に分子レベルで相溶している場合に、その生分解性有機高分子化合物が燃え難い性質を示すことに着目した。そして、様々な生分解性有機高分子化合物とケイ素酸化物とを複合することによって、環境への悪影響が極めて少ない難燃性樹脂を得ることができるという考えに至った。但し、こ

【0009】

【発明の実施の形態】次に本発明の難燃性複合樹脂組成物について、その構成成分と製造方法について述べる。本発明で用いる生分解性有機高分子化合物としては、一般的に生分解性樹脂として扱われているものであれば特に制限は無い。具体的には、例えば、多糖類、脂肪族ポリエステル、ポリアミノ酸、ポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール等のいずれかそのもの、又は少

【0010】多糖類としては、例えば、セルロース、デンプン、キトサン、及びそれらに誘導体等のいずれかそのもの、又は少なくともいずれか一つを含む共重合体等が挙げられる。脂肪族ポリエステルとしては、例えば、ポリ-L-乳酸(PLLA)、L-乳酸とD-乳酸とのランダム共重合体等のポリ乳酸、ポリ-ε-カプロラクトン(PCL)等のポリカプロラクトン、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリエチレンスクシネート(PES)、ポリブチレンサクシネート(PBS)、ポリブチレンアジベート、ポリブチレンサクシネート-アジベート共重合体、β-ヒドロキシ酪酸(HB)と3-ヒドロキシ吉草酸(HV)のランダム共重合体、ポリリンゴ酸等のいずれかそのもの、又は少なくともいずれか一つを含む共重合体等、更に糖類化合物と脂肪族ジカルボン酸の交互共重合体等が挙げられる。

【0011】ポリアミノ酸としては、例えば、ポリアスパラギン酸、ポリリジン、グルテン、ゼラチン、又は天然由来のポリペプチドを加水分解した加水分解ポリペプチド、及びそれらの誘導体等のいずれかそのもの、又は少

【0012】又、低分子量では生分解性があるが、高分子量では生分解性の低い有機高分子化合物であっても、上記に例示した生分解性の有機高分子化合物とのグラフト共重合等の共重合によって十分な生分解性が確保されるものについては、これを用いることができる。このよ

うな共重合によって使用可能なものとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸誘導体、ポリウレタン等が挙げられる。

【0013】本発明で用いる生分解性有機高分子化合物の分子量については特に制限は無いが、後述のように生分解性有機高分子化合物を溶媒を溶解する方法によって本発明の難燃性複合樹脂組成物を製造する場合には、有機溶媒に可溶な範囲の分子量である必要がある。

【0014】本発明で用いるケイ素酸化物は、通常は、ケイ素アルコキシドの形で上記生分解性有機高分子化合物と媒体中で混合され、所謂ゾルゲル法によって加水分解されることで生分解性有機高分子化合物との相溶体となり、本発明の難燃性複合樹脂組成物を与えるものである。ケイ素アルコキシドとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、その他のアルコキシシラン或いはその誘導体等が挙げられる。

【0015】上記のケイ素アルコキシドを生分解性有機高分子化合物と混合する媒体としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；テトラヒドロフラン等のエーテル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド；アセトニトリル；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；或いはこれらの混合物が挙げられる。

【0016】ケイ素アルコキシドのゾルゲル法による加水分解は、上記のように生分解性有機高分子化合物及びケイ素アルコキシドを混合した溶媒に、ケイ素アルコキシドの加水分解に必要な量又はそれ以上の水を加え、適当な温度で適当な時間攪拌を行えばよい。反応終了後には溶媒を除去することなく、そのままキャスト等によって所望の形状に成形してもよいし、又、溶媒を除去して固体とし、これを適当な成形方法で成形することもできる。

【0017】上記加水分解においては触媒を用いることが好ましい。好ましく使用できる触媒としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の酸が挙げられる。これらの酸は、好ましくは約0.001~1.0N、より好ましくは0.005~0.1N程度の水溶液として、上記ケイ素アルコキシドを溶解させた溶液に加えればよい。尚、この加えた水溶液中の水分は加水分解用の水分とすることができる。

【0018】又、適当な方法で生分解性有機高分子化合物単独の成型体を作製しておき、ケイ素アルコキシドを触媒及び水によって加水分解させ、これを含む溶媒に該成型体を浸漬することによって生分解性有機高分子化合物とケイ素酸化物を複合化することも可能である。この方

法は、特に生分解性有機高分子化合物が有機溶媒に可溶でない場合に有効である。

【0019】本発明の難燃性複合樹脂組成物における生分解性有機高分子化合物とケイ素酸化物の組成比は、ケイ素酸化物の割合が重量比で50%未満であることが好ましく、10%~40%であることがより好ましい。ケイ素酸化物の割合が50%以上では、難燃性複合樹脂組成物が可撓性や均質性に劣る可能性がある。

【0020】以上のようにして、生分解性有機高分子化合物とケイ素酸化物は、酸素原子を介した共有結合（ $-C-O-Si-$ ）又は水素結合（ $-OH\cdots O=C-$ ）等によって複合化され、本発明の難燃性複合樹脂組成物が得られる。又、本発明の難燃性複合樹脂組成物は、自然環境への悪影響を及ぼさない範囲で、顔料、フィラー、可塑剤、安定剤等を添加していてもよい。

【0021】本発明の難燃性複合樹脂組成物の成型体を土壤中或いは水中等の微生物が活動する環境に放置した場合は、難燃性複合樹脂組成物を構成する生分解性有機高分子化合物が生化学的分解を受けて二酸化炭素と水とに変化し、残ったケイ素酸化物成分は砂として土壌の一部となるので、環境に対して影響を与えることが無い。又、本発明の難燃性複合樹脂組成物は、難燃性、生分解性を示す他、機械的強度、ガスバリア性等のケイ素酸化物複合物に特有の物性も示すため、より広範な用途に使用することができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

テトラメトキシシラン80g及びアセチルセルロース（置換度39.8%、分子量3万、アルドリッチ製）100gをテトラヒドロフラン500mlに溶解し、0.01N塩酸25mlを徐々に加え、更に室温で3時間攪拌した。この溶液をテフロン板上に流延及び乾燥し、フィルム状の本発明の難燃性複合樹脂組成物を得た。

【0023】実施例2

溶性デンプン（和光純薬製）100gを熱水500mlに溶解し、テフロン（登録商標）板上に流延及び乾燥し、フィルム状部材とした。別に、メチルトリエトキシ

シラン180g及び0.005N塩酸54mlをエタノール300mlに溶解し、4時間攪拌した。この溶液に前記のフィルム状部材を20分間浸漬し、取り出して風乾した後に更に100℃で1時間加熱して本発明の難燃性複合樹脂組成物を得た。

【0024】実施例3~9

実施例1と同様にして、表1に示す生分解性有機高分子化合物各100gとケイ素酸化物との複合を行い、フィルム状の本発明の難燃性複合樹脂組成物を得た。但し、溶媒としては、実施例3はジメチルホルムアミドを、実施例5及び7はクロロホルム/イソプロピルアルコール（9:1）混合溶媒を、その他は、テトラヒドロフランを用いた。

【0025】実施例10

セロビオース100gをジメチルホルムアミド2リットルに懸濁させ、ピリジン80mlを加え、窒素雰囲気下で70℃に加熱した。ここへ、セバシン酸クロリド80mlをジメチルホルムアミド800mlに希釈したものを加え、2時間攪拌した。溶媒を留去し、水で3回洗浄して乾燥した（収量110g、重量平均分子量5;000）。この高分子化合物100gを、メタノール500mlに溶解し、テトラエトキシシラン50g及び0.005N塩酸25mlを加えて室温で2時間攪拌した。この溶液をテフロン板上に流延及び乾燥し、フィルム状の本発明の難燃性複合樹脂組成物を得た。

【0026】「評価」実施例1~10において作製された本発明の難燃性複合樹脂組成物について、難燃性及び生分解性の評価を行った。難燃性の評価については、UL94HB水平燃焼性試験により評価した。又、燃焼部分の熔融落下による類焼性は何れの樹脂組成物にも見られなかった。生分解性の評価については、実施例1~10の樹脂組成物を5cm×2cmのフィルムに成型し、神奈川県の水田から採取した土壌中に2ヶ月間埋蔵して取り出し、フィルムが部分的に消失、断裂或いは白濁等の変化を起こしたかどうかについて確認し、評価した。結果を表1に示す。表中の○は良好な結果が得られたことを示す。

【0027】

【表1】

表 1

	有機高分子化合物	複合体フィルム	
		難燃性	生分解
1	アセチルセルロース（アセチル化度39.8%、分子量3万、アルドリッチ製）	○	○
2	デンプン（溶性、和光純薬製）	○	○
3	ポリアスパラギン酸ナトリウム（分子量2000～1万、アルドリッチ製）	○	○
4	ポリビニルアルコール（重合度500、キシグ化学製）	○	○
5	ポリ乳酸（ラクティ1012、島津製作所製）	○	○
6	ポリカプロラクトン（プラクセルH1P、ダイセル化学製）	○	○
7	ポリヒドロキシ酪酸-ポリヒドロキシ吉草酸共重合体（バイオボールD600G、モンサント製）	○	○
8	ポリブチレンスクシネート-アジペート共重合体（ビオノーレ#3000、昭和高分子製）	○	○
9	ポリエチレングリコール（分子量950～1050、キシグ化学製）	○	○
10	セロビオース-セバシン酸交互共重合体（分子量5000）	○	○

【0028】

\* 性及び生分解性を示す樹脂材料を提供することができ  
る。【発明の効果】本発明によれば、使用時に安全であり、  
且つ廃棄時の自然環境への悪影響が極めて少ない、難燃\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード (参考)

C 0 8 L 71/02

C 0 8 L 77/04

77/04

89/00

89/00

C 0 8 K 5/54

A